

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-305770

(43)Date of publication of application : 02.11.2001

---

(51)Int.Cl.

G03G 5/147

---

(21)Application number : 2000-125616

(71)Applicant : MINOLTA CO LTD

(22)Date of filing : 26.04.2000

(72)Inventor : TOKUTAKE SHIGEAKI

---

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic photoreceptor excellent in adhesion property between the surface protective layer and the photosensitive layer, durability and electrostatic characteristics such as sensitivity, free from problems of cracks and preventing image noise for a long time.

SOLUTION: The electrophotographic photoreceptor has at least a photosensitive layer and a surface protective layer successively formed on a conductive supporting body, and the surface protective layer consists of a polysiloxane and a comb-like polymer having reactive groups.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-305770

(P2001-305770A)

(43) 公開日 平成13年11月2日 (2001.11.2)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
G 0 3 G 5/147識別記号  
5 0 2F I  
G 0 3 G 5/147予-マ3-1 (参考)  
5 0 2 2 H 0 6 8

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-125616 (P2000-125616)

(22) 出願日 平成12年4月26日 (2000.4.26)

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 徳竹 重明

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(74) 代理人 100082144

弁理士 青山 稔 (外1名)

Fターム(参考) 2H068 AA03 B908 B833 FA01 FA03

FA13

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

【課題】 表面保護層と感光層との接着性、耐久性および感度等の静電特性に優れ、クラックの問題が発生せず、画像ノイズを長期にわたって防止できる電子写真感光体を提供すること。

【解決手段】 導電性支持体上に少なくとも感光層および表面保護層を順次設けてなる電子写真感光体であって、表面保護層が少なくともポリシロキサンと反応性基を有する線形ポリマーからなることを特徴とする電子写真感光体。

(2)

特開2001-305770

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に少なくとも感光層および表面保護層を順次設けてなる電子写真感光体であって、表面保護層が少なくともポリシロキサンと反応性基を有する樹形ポリマーからなることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 表面保護層が、少なくともポリシロキサンと反応性基を有する樹形ポリマーが化学的に結合してなることを特徴とする請求項1に記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近、画像形成装置等の電子写真装置に用いられる感光体においては、クリーニング部材等による感光層の摩耗を防止したり、感光層への表面電荷の注入を防止する観点から、有機系の感光層表面に表面保護層を形成して用いるのが一般的である。

【0003】 表面保護層を形成する材料としてはシロキサン結合（Si-O-Si結合）が繰り返されてなるポリシロキサンが知られている。しかしながら、ポリシロキサンを単独で用いると、有機材料上に無機材料を積層することになるため、これらの材料の熱膨張係数の差により、特に保護層の層厚が薄い場合、保護層にクラック（亀裂）が発生したり、感光層と保護層との接着性に問題が生じていた。また、ポリシロキサンは比較的表面エネルギーが高く、また摩擦係数が高いため、フィリングやブラックスポット（BS）等の画像ノイズの問題が生じていた。

【0004】 そこで、ポリシロキサン中に樹脂をブレンドした表面保護層が提案されているが、得られる表面保護層は膜として緻密性に劣り、表面硬度が低いため、耐久性、特に摩耗性に問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、表面保護層と感光層との接着性、耐久性および感度等の静電特性に優れ、かつクラックの問題が発生しない電子写真感光体を提供することを目的とする。

【0006】 本発明はまた、表面保護層と感光層との接着性、耐久性および感度等の静電特性に優れ、クラックの問題が発生せず、画像ノイズを長期にわたって防止できる電子写真感光体を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、導電性支持体上に少なくとも感光層および表面保護層を順次設けてなる電子写真感光体であって、表面保護層が少なくともポリシロキサンと反応性基を有する樹形ポリマーからなる

2

ことを特徴とする電子写真感光体に関する。

【0008】 本発明の電子写真感光体の表面保護層は、少なくともポリシロキサンおよび反応性基を有する樹形ポリマーからなり、ポリシロキサンおよび反応性基を有する樹形ポリマーが化学的に結合してなっている。すなわち、本発明の表面保護層においてポリシロキサンはシロキサン結合が一次元～三次元的に繰り返されてなりながら、反応性基を有する樹形ポリマーにおける反応性基と化学的に結合している。このように本発明の表面保護層においては、ポリシロキサンと樹形ポリマーが化学的に結合されていることから、樹形ポリマーはポリシロキサン中、長期にわたって均一に存在することができるため、耐久性、特に摩耗性が向上するだけでなく、長期間、感光体表面の離型性向上の効果を維持でき、画像ノイズ（黒スジ、フィリング、BS）を防止することができると考えられる。

【0009】 表面保護層において樹形ポリマーと結合されるポリシロキサンはシロキサン結合が複数個重なった構造を有し、好ましくはシロキサン結合が3次元的に繰り返されてなる構造を有している。中でも、ポリシロキサンは下記一般式（I）：

$$\{R^1\}_nSi\{OR^2\}_m \quad (I)$$

（式中、 $R^1$ は炭素数1～8の有機基、 $R^2$ は炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～4のアシル基を示し、 $n$ は0～2の整数である。）で表されるオルガノシラン（以下、オルガノシラン（I）という。）が重縮合した構造を有することが好ましい。一般式（I）において、 $R^1$ の炭素数1～8の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $i$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基等のアルキル基のほか、 $\gamma$ -クロロプロピル基、 $\gamma$ -ブロモプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基、 $\gamma$ -グリシドキシプロピル基、 $\gamma$ -(メタ)アクリルオキシプロピル基、 $\gamma$ -メルカプトプロピル基、 $\gamma$ -アミノプロピル基、 $\gamma$ -ジメチルアミノプロピル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、ビニル基、フェニル基等が挙げられる。 $R^2$ は好ましくはメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $\gamma$ -クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基、 $\gamma$ -グリシドキシプロピル基、 $\gamma$ -(メタ)アクリルオキシプロピル基、 $\gamma$ -メルカプトプロピル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、ビニル基、フェニル基である。

【0010】 また、 $R^2$ の炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $i$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基等が挙げられ、炭素数1～4のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等が挙げられる。

(3)

特開2001-305770

3

R<sup>1</sup>は好ましくはメチル基、エチル基、アセチル基である。nは好ましくは0または1である。nが2のとき、nが0および/または1のオルガノシラン(I)を併用することが好ましい。本明細書中、「(メタ)アクリル」は「アクリル」および「メタクリル」を意味するものとし、例えば、(メタ)アクリル酸メチルはアクリル酸メチルおよびメタクリル酸メチルを包含して意味するものとする。

【0011】このようなオルガノシラン(I)の好ましい具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリエトキシシラン、3,3,3-トリフクロプロピルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフクロプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-i-プロピルジメトキシシラン、ジ-i-プロピルジエトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等のアルコキシシラン類；テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジエチルジアセトキシシラン等のアシルオキシシラン類等が挙げられ、より好ましくはメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランである。オルガノシラン(I)は単独または2種以上混合して使用することができる。

【0012】表面保護層中、上記のようなポリシロキサンに結合される「反応性基を有する樹形ポリマー」は、主鎖としてビニル系ポリマー部および側鎖としてシリコーン部又は含フッ素部を含み、反応性基を有してなる。そのような樹形ポリマーが有する反応性基は、結果として表面保護層中、上記ポリシロキサンとの化学的な結合が当該基によって達成されれば特に制限されず、例え

4

ば、上記のオルガノシラン(I)と反応し得る基が挙げられる。このような反応性基としてはケイ素原子に対して求核的に攻撃し得る基が挙げられ、具体的には、ヒドロキシル基、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基、グリシジル基等が一般に例示できる。

【0013】例えば、反応性基としてのエポキシ基およびグリシジル基は一旦、水と反応してヒドロキシル基を生成し、当該ヒドロキシル基がケイ素原子を求核的に攻撃すると考えられる。またイソシアネート基は一旦、加水分解してアミノ基を生成し、当該アミノ基がケイ素原子を求核的に攻撃すると考えられる。

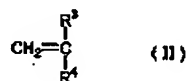
【0014】樹形ポリマーがこのような反応性基を有していないと、表面保護層中において樹形ポリマーとポリシロキサンとの化学的結合が達成されず、長期にわたって感光体表面の優れた離型性を維持することができない。樹形ポリマーは表面保護層に含有させることによって当該表面の離型性を向上させる効果を奏すると考えられる。しかしながら、当該樹形ポリマーは表面エネルギーが比較的小さいため、樹形ポリマーが反応性基を有していないと、当該樹形ポリマーはポリシロキサンと結合することなく、表面保護層中、遊離し、時間の経過とともに最表面に移動する。このため、繰り返しの使用によって表面保護層表面が削られると、保護層最表面に存在する樹形ポリマーが顕著に減少するため、長期間、樹形ポリマーの優れた離型性が維持できず、画像ノイズ(黒スジ、フィルミング、BS)が比較的に発生すると考えられる。

【0015】以下、側鎖にシリコーン部を含む「反応性基を有する樹形ポリマー」を単にシリコーン系樹形ポリマーといい、側鎖にケイ素原子を含まず、フッ素原子を含む含フッ素部を含む「反応性基を有する樹形ポリマー」を単にフッ素系樹形ポリマーという。

【0016】本発明におけるシリコーン系樹形ポリマーは、当該ポリマーの表面保護層への添加によって層表面に離型性を付与できる程度にシリコーン部と反応性基を含むビニル系ポリマーであれば特に制限されず、例えば、下式(II)で表されるビニル系モノマー、下式(II')で表される反応性基を有するビニル系モノマーおよび末端にビニル基を有するシリコーンマクロモノマーを共重合して得られる：

【0017】

【化1】



【式中、R<sup>1</sup>は水素原子、メチル基を示し、R<sup>2</sup>は-COOR<sup>3</sup>】

【式中、R<sup>3</sup>は炭素数1~25、好ましくは1~50のアルキル基、炭素数7~10のアラルキル基、アリール基またはこ

(4)

特開2001-305770

5

これらの基における水素原子がフッ素原子に置換された基を示す)、アリール基、シアノ基、イミダゾール基、塩素原子、フッ素原子、または

$-\text{OCOR}^0$

(式中、 $R^0$ は炭素数1~10、好ましくは1~3のアルキル基を示す)を示す]。

【0018】上式(II)で表されるビニル系モノマーの好ましい具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸パーフルオロアルキル等の(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、フッ化ビニル、プロピオン酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル等が挙げられ、これらは単独または二種以上併用して使用できる。

【0019】

【化2】



(式中、 $R^1$ は上記の $R^0$ と同様であり、Xは前記の反応性基を有する基を示す)。

【0020】上式(III)において、X基(反応性基を有する基)としては、例えば、

$-\text{GOCR}^1$

(式中、 $R^1$ はヒドロキシ基、 $-\text{NR}^2\text{R}^3$ (式中、 $R^2$ および $R^3$ はそれぞれ独立して水素原子、メチル基またはエチル基を示す)、イソシアネート基、エポキシ基またはグリシジル基を有する炭素数1~10、好ましくは1~5のアルキル基、または

$-(R^4\text{O})_n\text{H}$ (式中、 $R^4$ は炭素数1~10のアルキレン基を示し、nは1~6の整数を示す)を示す)、または

$-\text{CONHR}^1$

(式中、 $R^1$ はヒドロキシ基、 $-\text{NR}^2\text{R}^3$ (式中、 $R^2$ および $R^3$ はそれぞれ独立して水素原子、メチル基またはエチル基を示す)、イソシアネート基、エポキシ基またはグリシジル基を有する炭素数1~5のアルキル基を示す)等が挙げられる。

【0021】上式(III)で表される反応性基を有するビニル系モノマーの具体例としては、例えば、(メタ)ア

6

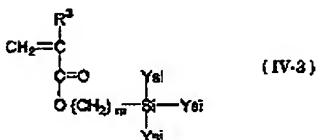
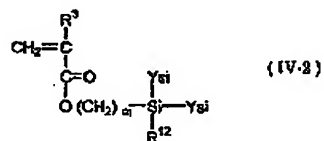
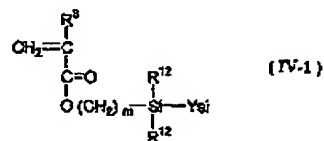
クリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸ポリアルキレングリコール、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等が挙げられ、これらは単独または二種以上併用して使用できる。

【0022】シリコン系樹形ポリマーの構成成分となるシリコンマクロモノマーは、シリコンの末端に少なくともビニル基、例えば、(メタ)アクリロイル基を有するマクロモノマーである。シリコンマクロモノマーは、得られる保護層の密着性および潤滑性ならびに当該モノマーの重合性の観点から、数平均分子量1,000~50,000を有することが好ましい。

【0023】シリコンマクロモノマーとして、例えば、下式(IV-1)~(IV-3)の化学式に表されるモノマーが例示できる。好ましくは下式(IV-1)で表されるシリコンマクロモノマーである。

【0024】

【化3】



(式中、 $R^1$ は上記の $R^0$ と同様であり、 $R^{12}$ はそれぞれ独立して水素原子、メチル基、エチル基またはプロピル基を示し、アルキル基の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい；mは2~6の整数を示す；Ysiはシリコン部を示す)。

【0025】上記の式(IV-1)~(IV-3)中において、シリコン部(Ysi)はそれぞれ独立して、シロキサン結合が繰り返されてなり、その側基として炭素数1~5の低級アルキル基、好ましくはメチル基、またはフェニル基等のアリール基を有してなり、アルキル基の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。シリコン部のシロキサン結合は好ましくは一次的に繰り返されている。また、シリコン部の分子量、すなわちシリコン部の大きさはシリコンマクロモノマーの数平均分子量が上記範囲内であるような量であることが好ましい。

(5)

特開2001-305770

7

【0026】シリコンマクロモノマーは、例えば、以下に示す方法等により製造することができる。すなわち、アニオン重合法を利用した製造方法としては、リチウムトリアルキルシランレート等の重合開始剤を使用し、環状トリシロキサンまたは環状テトラシロキサン等を重合してシリコンリビングポリマーを得、これとγ-メタクリロイルオキシプロピルモノクロロジメチルシラン等を反応させる製造方法等があり（例えば特開昭59-78236号公報）、また縮合反応を利用した製造方法としては、特開昭58-167606号公報及び特開昭60-123518号公報に開示されている、末端にシラノール基を有するシリコンとγ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等との縮合反応によるマクロモノマーの製造方法が挙げられる。

【0027】上記したようなシリコンマクロモノマーの市販品として、例えば、マクロモノマーAK-32、AK-39、AK-5（いずれも東亜合成化学工業社製）等が入手可能である。

【0028】上式(II)で表されるビニル系モノマー、上式(III)で表される反応性基を有するビニル系モノマーおよび末端にビニル基を有する上記シリコンマクロモノマーの反応重合比はそれぞれ、膜強度、膜の安定性の観点から、全モノマー重量に対して、順に、95～40重量%、5～30重量%および5～30重量%とする。特に、式(III)で表される反応性基を有するビニル系モノマーの含有量が5重量%より少ないと、表面保護層の膜硬化が不十分となり、十分な膜強度が得られない。また、その量が30重量%より多いと、相分離して安定な保護層が得られない。

【0029】シリコン系樹形ポリマーを製造するための上記モノマーの重合法としては、例えば放射線照射法、ラジカル重合開始剤を用いる方法等の公知の方法を使用できるが、ラジカル重合開始剤を用いる方法が重合操作の容易さ、生成する樹形ポリマーの分子重調節の容易さの点で好ましく、溶液重合、乳化重合または懸濁重合等によって重合できる。

【0030】ラジカル重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の無機系ラジカル重合開始剤、ならびに2、2-ビス（tert-ブチルパーオキシ）オクタン、クメンヒドロパーオキシド、tert-ブチルクロミルパーオキシド、過酸化ベンゾイルおよび2，2'-アゾビスイソブチロニトリル等の有機系ラジカル重合開始剤が挙げられる。

【0031】生成される重合体の分子量の調整のために、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、2-ブタンチオール、2-メルカプトエタノール、エチルメルカプトアセテート、チオフェノール、チオグリセロール、およびドデシルメルカブタン等の連鎖移動剤を重合系に適量添加してもよい。重合温度としては、50～150℃程度が好ましく、重合時間は3～100時間が適当であ

8

る。

【0032】溶液重合に用いる好ましい有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチルセロソルブ、ブチロセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフランおよび塩化メチレンが挙げられる。シリコン系樹形ポリマーの溶解性に優れ、かつ塗布後の揮発性が良く、低毒性である点で、イソプロパノールが特に好ましい。

【0033】本発明におけるフッ素系樹形ポリマーは、当該ポリマーの表面保護層への添加によって層表面に離型性を付与できる程度にフッ素と反応性基を含むポリマーであれば特に制限されず、例えば、ビニル系モノマー、反応性基を有するビニル系モノマーおよび含フッ素マクロモノマーをラジカル重合させて得られる。

【0034】ビニル系モノマーとしては、例えば、シリコン系樹形ポリマーの説明で例示した上式(II)のビニル系モノマーの具体例と同様の化合物、ならびにテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ジクロロジフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロピレンおよびパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）などが例示される。

【0035】反応性基を有するビニル系モノマーとしては上式(III)で表される反応性基を有するビニル系モノマーが使用でき、具体例として前記のシリコン系樹形ポリマーの説明においてと同様の化合物が例示できる。

【0036】含フッ素マクロモノマーは、本発明が目的とするフッ素系樹形ポリマーの枝成分（グラフト鎖）を構成するものであって、特に限定されないが、例えば、下記式(V)で表されるマクロモノマーが好ましい。



（式中、X、YおよびZはそれぞれ独立して水素原子、フッ素原子または塩素原子を示し、R<sup>10</sup>は水素原子、メチル基またはエチル基を示し、Aは不飽和結合を含む基を示し、qは正数を示す。）

【0037】含フッ素マクロモノマーの数平均分子量は1000～50000が好ましい。前記マクロモノマーは、例えば、Polymer Bulletin 15, 481-485(1986)に記載の製法に準じて製造でき、具体的には、まず第1段階として、下記式(VI)に示すように、アルコールを連鎖移動剤としてフルオロオレフィン系ラジカル重合させて末端に水酸基を有するマクロモノマー前駆体（以下、「プレポリマー」という）を製造した後、下記式(VII)に示すように不飽和基を結合させて含フッ素マクロモノマーを製造する。

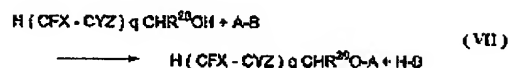
【化4】

(6)

特開2001-305770

9

10



(式中、X、YおよびZはそれぞれ独立して水素原子、フッ素原子または塩素原子を示し、 $\text{R}^{10}$ は水素原子、メチル基またはエチル基を示し、Aは不飽和結合を含む基を示し、Bは水素原子と反応しかつ脱離可能な基を示し、qは正数を示す。)

【0038】前記マクロモノマーの製造に使用されるフルオロオレフィンとしては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニルおよびヘキサフルオロプロピレンなどが例示され、後記するアルコールの連鎖移動性および反応収率の点からテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレンおよびフッ化ビニリデンの1種またはクロロトリフルオロエチレンとフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンなど2種以上のフルオロオレフィンを組合わせて使用することが望ましい。更に、成形性の向上およびコストの削減のため、共重合可能なモノマーを併用してもよい。かかるモノマーとしては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルエーテル類、ビニルエステル類およびクロトン酸エステル類などが例示される。該モノマーはフルオロオレフィンの使用量の等モル以下で使用する

ことが望ましい。【0039】前記式(VI)で表されるブレポリマーは、ラジカル発生型開始剤の存在下に、アルコールを連鎖移動剤として、前記フルオロオレフィンをラジカル重合させることにより製造される。前記アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノールおよびイソプロパノールなどが例示され、これらの中でも反応性の点からメタノールが好ましい。前記ラジカル発生型開始剤としては、ターシャリブチルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、ターシャリブチルパーオキシヒバレートおよびターシャリブチルパーオキシイソブチレートなどの有機パーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリルおよびアゾビスシクロヘキサンカルボニトリルなどのアゾ化合物ならびに過硫酸アンモニウムなどの無機パーオキサイドが例示される。

【0040】上記の重合における好ましい条件における好適な温度は20℃～200℃、好適な圧力は3～10atmおよび好適な反応時間は1～24時間である。さらに、反応器の腐食を防ぐため、炭酸カリウム、リン酸2-ナトリウ

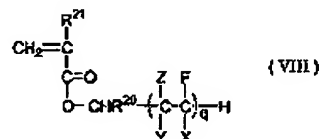
ム、硫酸水素ナトリウムおよびホウ酸ナトリウムなどの除酸剤を加えてもよい。

【0041】次に、前記式(VII)で表されるマクロモノマーは、有機溶剤の存在下に、上記で得られたブレポリマーと、該ブレポリマー中の水酸基と反応性の官能基を有する不飽和基含有化合物を反応させることにより製造される。前記不飽和基含有化合物としては、①(メタ)アクリル酸、ビニル酢酸およびビニルノナン酸などの有機酸、②(メタ)アクリル酸クロライド、アリルクロリド、クロロエチルビニルエーテルおよびクロロ酢酸ビニルなどの塩素含有化合物ならびに③酢酸ビニルなどが例示される。①の場合は脱水エステル化反応、②の場合は脱塩酸反応、③の場合は脱酢酸反応により前記ブレポリマーと反応する。これらの中でも、反応の容易さの面から、①および②の化合物が好ましい。これらの化合物を使用する場合、前記式(VII)のBは水酸基、塩素原子またはオキシアセチル基を示すことになる。

【0042】前記有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエンおよびキシレンなどが挙げられる。バトリエンスルホン酸および硫酸などの有機・無機酸類、トリエチルアミンおよびキノリンなどのアミン類および水酸化ナトリウムなどの無機塩基類を使用して反応を促進させることが好ましい。好ましい反応条件における好適な反応温度は10℃～100℃および好適な反応時間は1～24時間である。また、不飽和基含有化合物の重合を防ぐため重合禁止剤を加えても良く、かかる重合禁止剤としてはメトキシヒドロキノン、ヒドロキノンおよびフェノチアジンなど通常のもものが挙げられる。

【0043】上記含フッ素マクロモノマーの中でも下式(VIII)で表されるマクロモノマーを用いることがより好ましい。

【化5】



ここで、X、Y、Zはそれぞれ独立して水素原子、フッ素原子または塩素原子を示す。 $\text{R}^{10}$ は水素原子、メチル基またはエチル基である。 $\text{R}^{11}$ は水素原子、メチル基を示す。qは正数である。



11

【0044】前記フッ素系樹形ポリマーを製造する反応は、ラジカル発生型重合開始剤の存在下に前記のビニル系モノマーおよび反応性基を有するビニル系モノマー、および前記の含フッ素マクロモノマーをラジカル重合させる反応である。重合方法としては、水性媒体中での懸濁重合および乳化重合、有機溶剤中での溶液重合などが採用可能である。有機溶剤としては、シリコン系樹形ポリマーの製造で用いられ得る前記の有機溶剤と同様の溶剤が使用され得る。

【0045】前記ラジカル発生型重合開始剤としては、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ターシャリーブチルパーオキシビバレート、ベンゾイルパーオキサイドおよびラウロイルパーオキサイド等の有機パーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリルおよびアゾビスイソバロニトリル等のアゾ化合物、過硫酸アンモニウムおよび過硫酸カリウム等の無機パーオキサイドが使用できる。これらの使用量は全単量体100重量部に対し、0.001~10重量部が好ましい。乳化重合の場合の乳化剤としては、パーフルオロオクタノックアシドカリウム塩またはアンモニウム塩、パーフルオロオクタンスルホン酸アンモニウム塩、高級アルコール硫酸エステルナトリウム塩およびポリエチレングリコールエーテル等が例示される。

【0046】生成される重合体の分子量調整のために、シリコン系樹形ポリマーの製造で使用され得る連鎖移動剤と同様の連鎖移動剤を重合系に添加してもよい。

【0047】上記ビニル系モノマー、上記の反応性基を有するビニル系モノマーおよび含フッ素マクロモノマーの反応重量比はそれぞれ、膜強度、膜の安定性の観点から、全モノマー重量に対して、順に、90~30重量%、5~30重量%および5~40重量%とする。特に、反応性基を有するビニル系モノマーの含有量が5重量%より少ないと、表面保護層の膜硬化が不十分となり、十分な膜強度が得られない。また、その量が30重量%より多いと、相分離して安定な保護層が得られない。

【0048】以上のようなシリコン系樹形ポリマーおよびフッ素系樹形ポリマーはシリコン又はフッ素原子に由来する離型性、潤滑剤の性質の十分な発現ならびに膜強度の観点から、数平均分子量が1000~10000程度に制御されていることが好ましい。

【0049】上記のようなシリコン系樹形ポリマーの市販品として、US450、GS1015、US270（京亜合成社製）等が入手可能である。フッ素系樹形ポリマーの市販品として、GF-2000（京亜合成社製）等が入手可能である。

【0050】シリコン系樹形ポリマー又はフッ素系樹形ポリマーは、画像ノイズ（黒スジ、フィルミング、B.S）および膜強度の観点から、表面保護層中、ポリシロキサン100重量部に対して0.1~40重量部、好ましくは1~2重量部配合されていることが望ましい。上記樹形ポリマーは組み合わせで用いてよく、その場合、合計量が上

(7)

特開2001-305770

12

記範囲内であればよい。

【0051】また、表面保護層には、感光体表面の硬度や粗さを調整するために、無機フィラーおよび/または有機微粒子等が配合されている。無機フィラーとしては、シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の金属硫化物、窒素ケイ素、窒素アルミニウム等の金属窒化物が挙げられ、特に良好なものとしてはシリカ、酸化チタンが挙げられる。無機フィラーは1種または2種以上混合して用いてよい。有機微粒子としては、フッ素樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、オレフィン樹脂等が挙げられ、特に良好なものとしてはポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂ならびにポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン樹脂が挙げられる。有機微粒子は1種または2種以上混合して用いてもよい。

【0052】無機フィラーおよび有機微粒子の大きさとしては、平均体積粒径あるいは粒子投影像の最大長さとして0.01~1.0 $\mu$ m、好ましくは0.01~0.3 $\mu$ mであることが望ましい。無機フィラーおよび有機微粒子は、感光体の感度および耐刷時の残留電位の上昇の観点から、表面保護層中、ポリシロキサン100重量部に対して100重量部以下、好ましくは10~80重量部配合されていることが望ましい。

【0053】表面保護層の膜厚は0.03~5 $\mu$ m、好ましくは0.1~3 $\mu$ mが好適である。

【0054】本発明の感光体の表面保護層は、ポリシロキサンと反応性基を有する樹形ポリマーにおける反応性基とが化学的に結合してなる上記のような表面保護層が形成されればいかなる方法によって形成されてよい。例えば、表面保護層は、少なくとも前記のポリシロキサンを形成し得るポリシロキサン原料、例えば、オルガノシラン（I）と前記の反応性基を有する樹形ポリマーを含有する表面保護液を感光層上に塗布し、硬化させてなり、または上記ポリシロキサン原料を予め重合させて得られるポリシロキサン中間体と前記の反応性基を有する樹形ポリマーを含有する表面保護液を感光層上に塗布し、硬化させてなり、よい。

【0055】以下、ポリシロキサン原料を予め重合させて得られるポリシロキサン中間体と前記の反応性基を有する樹形ポリマーを含有する表面保護液を感光層上に塗布し、硬化させて、表面保護層を得る場合について説明する。

【0056】ポリシロキサン原料としては、シロキサン結合を好ましくは3次元的に繰り返してなる構造を有する前記のポリシロキサンを形成できれば、いかなる構造を有していてもよく、例えば、前記のオルガノシラン（I）の具体例として列挙した単量体、およびそれらの二量体、三量体等の低分子量体等が挙げられる。これら



(9)

特開2001-305770

15

体例としては、トリ-*n*-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、*n*-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(*n*-プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム等のジルコニウムキレート化合物;ジ-*i*-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトアセテート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトン)チタニウム等のチタンキレート化合物;ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、ジ-*i*-プロポキシ・アセチルアセトナートアルミニウム、*i*-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物等が挙げられる。これらの化合物のうち、トリ-*n*-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウムが好ましい。これらの金属キレート化合物(v)は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0067】上記硬化促進剤(1)および(2)の添加量は、膜強度および塗液のポットライフの観点から、ポリシロキサン全重量に対して0.01~50重量%、好ましくは0.5~10重量%が好適である。上記硬化促進剤(1)および(2)を併用する場合においてはそれらの合計量が上記範囲内であればよい。

【0068】表面保護層に前記の無機フィラーおよび有機微粒子等の添加剤を含有させる場合、表面保護液に当該添加剤を添加するとよい。

【0069】このとき無機フィラーおよび有機微粒子それぞれの添加量は、表面保護層中のポリシロキサンに対する配合量が前記範囲内になるような量であればよい。通常、ポリシロキサン全重量に対して0.5~45重量%、好ましくは5~35重量%が好適である。

【0070】表面保護液の粘度は、形成される表面保護層の膜厚を前記範囲内に制御でき、かつ当該保護層を均一に形成できる粘度とする。

【0071】表面保護液の調製に際しては、当該保護液の全固形分濃度を調整し、併せて粘度も調整するために、有機溶媒を使用することができる。このような有機溶媒としては、アルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類等の有機溶剤を使用することが好ましい。前記アルコール類としては、例えば1

16

価または2価のアルコールを挙げることができ、具体的にはメタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、*n*-オクチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等を挙げることができる。これらのうち、炭素数1~8の1価の飽和脂肪族アルコールが好ましい。また、前記芳香族炭化水素類の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等を挙げることができ、前記エーテル類の具体例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン等を挙げることができ、前記エステル類の具体例としては、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、炭酸プロピレン等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独または2種以上を混合して使用することができる。反応性基としてイソシアネート基、エポキシ基またはグリシジル基を有する縮合ポリマーを用いるため、表面保護液に水等が添加される場合においては、上記の有機溶媒の中でも、表面保護液を均一系に保持できるような溶媒を用いることが好ましい。有機溶媒の添加方法は特に限定されるものではなく、表面保護液を調製する際および/または調製後の適宜の段階で添加することができる。

【0072】ここで使用される有機溶媒は下地の感光層を侵さないように、アルコール系溶媒/他溶媒の重量比率を80/20~100/0、好ましくは90/10~100/0とすることが望ましい。

【0073】このような表面保護液を感光層上に塗布するにあたっては、形成される表面保護層の膜厚を前記範囲内に制御でき、かつ当該保護層を均一に形成できれば特に制限されるものではなく、公知の方法、例えば、刷毛塗り法、スプレー塗法、浸漬法、ロール塗法、フローコート法、真空塗法、エアナイフ法、ドクターブレード法等を採用することができる。これらの塗布方法は、バッチ式、半連続式あるいは連続式で実施することができる。

【0074】表面保護液の感光層上への塗布後は、硬化が行われる。当該硬化工程においては、縮合ポリマーの反応性基が、ポリシロキサン中間体における当該中間体の形成に供されなかった反応性残基。例えば、ポリシロキサン原料としてオルガノシラン(I)を用いた場合において、中間体の形成に供されなかった-OR<sup>1</sup>(一般式(I)参照)と反応しながら、シロキサン結合が3次元的に繰り返されてなるポリシロキサンの形成が行われる。このため、結果としてポリシロキサンと反応性基を有す

(10)

特開2001-305770

17

る樹形ポリマーが化学的に結合してなる表面保護層が得られると考えられる。硬化工程においては、樹形ポリマーにおける反応性基とシリロキサン中間体における反応性残基との反応性、シリロキサン結合の3次元化および静電特性の観点から、詳しくは、表面保護液が塗布された感光層を、温度50～150℃、好ましくは80～130℃で、5～120分間、好ましくは30～60分間静置することが望ましい。

【0075】上記のような表面保護層を形成可能な感光層としては、導電性支持体上に、電荷発生層及び電荷輸送層を順次積層した形態、電荷輸送層及び電荷発生層を順次積層した形態、電荷輸送材料と電荷発生材料とを含む単層型の形態のいずれであってもよい。以下、導電性支持体上に電荷発生層及び電荷輸送層を順次積層した形態の感光層について説明する。

【0076】導電性支持体としては、銅、アルミニウム、鉄、ニッケル等の箔あるいは板をドラム状にしたものが使用される。またこれらの金属をプラスチックフィルム等に真空蒸着、スパッタリング、無電解メッキしたもの、あるいは導電性ポリマー酸化インジウム、酸化スズ等の導電性化合物の層を紙あるいはプラスチックフィルム上に塗布もしくは蒸着、スパッタリングによって設けたものも使用可能である。一般的に円筒状のアルミニウムが使用されるが、具体的には、例えば押し出し加工後、冷間引き抜き加工したもの（EP管）、押し出し加工後、引き抜き加工を施したアルミニウムパイプを切断し、その外表面をダイヤモンドバイト等の切削工具を用いて約0.2～0.3mm切断し仕上げたもの（切削管）、アルミニウム円板をインパクト加工してカップ状とした後、外表面をしごき加工により仕上げたもの（EP管）、アルミニウム円板を深絞り加工して後、外表面をしごき加工により仕上げたもの（EP管）等が挙げられる。またこれらの表面をさらに切削したもの、陽極酸化したものを使用してもよい。

【0077】このような導電性支持体上に電荷発生層および電荷移動層が順次形成されるが、それに先立って導電性支持体からの電荷注入の防止の目的から下引層を形成することが好ましい。

【0078】下引層を設ける場合、その材料としてはポリイミド、ポリアミド、ニトロセルロース、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリアクリレート等のポリマーをそのまま、または酸化スズや酸化インジウムなどの低抵抗化合物を分散させたもの、または酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ケイ素などの蒸着膜等が適当である。この場合、下引層の膜厚は1μm以下であることが望ましい。

【0079】電荷発生層は、電荷発生材料を真空蒸着するか、電荷発生材料をアミン等の溶媒に溶解せしめて塗布して乾燥させるか、あるいは電荷発生材料を、適当な溶剤もしくは必要があれば結着樹脂を溶解させた溶液中

18

に分散させて作製した塗布液を塗布し、乾燥させることにより形成される。

【0080】電荷発生材料としては、例えばビスアゾ系顔料、トリアールメタン系染料、チアジン系染料、オキサジン系染料、キサンテン系染料、シアニン系色素、スチリル系色素、ピリリウム系染料、アゾ系染料、キアクトリン系染料、インジゴ系染料、ペリレン系染料、多環キノン系染料、ビスベンズイミダゾール系染料、インダスロン系染料、スクアリリウム系染料、フタロシアニン系染料等の有機物質が挙げられる。その他、光を吸収して極めて高い効率で電荷担体を発生する材料であれば、いずれの材料であっても使用することができる。

【0081】電荷輸送層は上記電荷発生層上に、電荷輸送材料を結着樹脂を溶解させた溶液中に分散させて作製した塗布液を塗布し、乾燥させることにより形成される。

【0082】電荷輸送材料としては、有機物質が好ましく、例えばヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、スチリル化合物、トリフェニルメタン化合物、オキサジアゾール化合物、カルバゾール化合物、スチルベン化合物、エナミン化合物、オキサゾール化合物、トリフェニルアミン化合物、テトラフェニルベンジジ化合物、アジン化合物等種々の材料が挙げられる。

【0083】上記のような感光体の製造に使用される結着樹脂は電気絶縁性であり、単独で測定して $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の体積抵抗を有することが望ましい。例えば、それ自体公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、光導電性樹脂等の結着材を使用することができる。具体的には、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、イオン架橋オレフィン共重合体（アイオノマー）、ステレン-ブタジエンブロック共重合体、ポリカーボネート、ブチラール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、セルロースエステル、ポリイミド、スチロール樹脂等の熱可塑性樹脂；エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、熱硬化アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂；光硬化性樹脂；ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピロール等の光導電性樹脂等が挙げられ、これらの結着樹脂は単独もしくは2倍以上組み合わせ使用して使用する。

【0084】なお電荷輸送材料がそれ自身バインダーとして使用できる高分子電荷輸送材料である場合は、他の結着樹脂を使用しなくてもよい。

【0085】感光層には、結着樹脂とともにハロゲン化パラフィン、ポリ塩化ビフェニル、ジメチルナフタレン、ジブチルフタレート、O-ターフェニルなどの可塑性剤やクロラニル、テトラシアノエチレン、2,4,7-トリニトロフルオレノン、5,6-ジシアノベンゾキノ、テトラシアノキノジメタン、テトラクロル無水フ

19

タル酸、3, 5-ジニトロ安息香酸等の電子吸引性増感剤、メチルバイオレット、ローダミンB、シアニン染料、ビリリウム塩、チアビリリウム塩等の増感剤を使用してもよい。感光層の塗布は公知の各種塗布装置を用いて行うことができる。

【0086】以上のような電子写真感光体は、表面保護層と感光層との接着性、耐久性および感度等の静電特性に優れており、クラックの問題が発生せず、画像ノイズを長期にわたって防止できる。

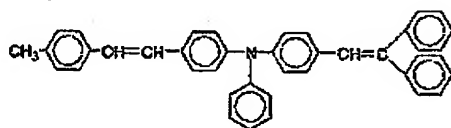
【0087】

【実施例】本実施例中、「部」は特記しない限り、「重量部」を意味するものとする。

実施例1

JIS5657円筒状のアルミニウム合金（外径100mm、長さ350mm、厚さ2mm）の表面を切り刃に天然ダイヤモンドを用いたバイトで切削加工した。これを、脱脂剤として界面活性剤トップアルクリン161（興野製薬工業社製）30g/lを用いて60±5℃で5分間脱脂処理を行い、流水で洗浄した。100g/lの硝酸溶液に5分間浸漬し、エッチング処理を行った後、流水で洗浄した。次に、電解液として150g/lの硫酸を用いて、電流密度1（A/dm<sup>2</sup>）、液温20℃で15分間陽極酸化処理を行い、厚さ8μmの陽極酸化層を形成した。これを、純水にて流水洗浄した後、酢酸ニッケル含有の封孔剤（シーリングソルトAS；クラリアントジャパン社製）を8g/lとした水溶液を用いて90℃、30分間封孔処理を行った。次に、このようにして陽極酸化層を封孔処理した感光体基体上に、以下のようにして感光層を形成した。

【0088】X型フタロシアニン（81208；大日本インキ工業社製）4.5部とブチラール樹脂（エスレックBH-3；積水化学社製）2.5部およびフェノキシ樹脂（PKH；ユニオンカーバイド社製）2.5部をシクロヘキサン500部とともにサンドミルにより分散した。得られた分散液を上記感光体基体上に、乾燥後の膜厚が0.3μmとなるように塗布し電荷発生層を形成した。その後、下記一般式；【化8】



で示されるスチリル化合物40部とポリカーボネート樹脂（TS-2050；帝人化成社製）60部とフェノール化合物ブチルヒドロキシトルエン（特級；東京化成社製）2部をテトラヒドロフラン400部に溶解させてなる塗布液を、上記電荷発生層上に塗布乾燥させて20μmの電荷輸送層を形成させた。

【0089】次に下記のように表面保護液を得た。まず、反応性基を有するシリコン系樹形ポリマーを合成した。攪拌機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を取

(11)

特開2001-305770

20

りつけたガラスフラスコに、蒸留水300部、硫酸カルシウム懸濁液（日本化学工業社製スーパータイト10）10部、ドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウム（花王社製ベレックスNBL）0.2部を仕込んだ。上記滴下ロートに、末端にメタクリロイル基を持つシリコンマクロモノマー（京亜合成化学工業社製マクロモノマー；AK-32）30部、メタクリル酸メチル50部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル20部、ドデシルメルカプタン1.5部、アゾビスイソブチロニトリル2.5部を含む溶液を入れ、フラスコを加熱して内液の温度を80℃に設定した後、滴下ロートの溶液を1分かけて滴下した。その後、80℃で7時間保ち、重合を完結させた。反応後濾過、減圧乾燥して、固体状の、反応性基を有するシリコン系樹形ポリマーを得た。

【0090】次に、ポリアルキルシロキサン溶液（HFC7003；JSR社製、ポリアルキルシロキサン濃度20重量%）30部と、上記の、反応性基を有するシリコン系樹形ポリマー5部、スズ系化合物からなる硬化剤（HFC404；JSR社製）3部およびイソプロピルアルコール20部を混合し、表面保護液を調製した。得られた表面保護液を上記電荷輸送層上に、乾燥後の膜厚が2μmとなるように塗布し、120℃、10分間乾燥させて表面保護層を形成して電子写真感光体を作製した。表面保護層にクラックは発生しなかった。

【0091】実施例2

実施例1において、表面保護層を下記のように形成したこと以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。酸化アルミニウムを含有したポリアルキルシロキサン溶液（GD-100；日興社製、ポリアルキルシロキサン濃度12重量%）30部と反応性基を有するシリコン系樹形ポリマー（US450；東亜合成社製）4部、硬化剤（HFC404；JSR社製）3部およびイソプロピルアルコール20部を混合し、表面保護液を調製した。得られた表面保護液を上記電荷輸送層上に、乾燥後の膜厚が2μmとなるように塗布し、120℃、10分間乾燥させて表面保護層を形成して電子写真感光体を作成した。表面保護層にクラックは発生しなかった。

【0092】実施例3

実施例1において、表面保護層を下記のように形成したこと以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。酸化アルミニウムとアミノ樹脂を含有したポリアルキルシロキサン溶液（GM1-92；日板研究所製、ポリアルキルシロキサン濃度18重量%）30部と反応性基を有するシリコン系樹形ポリマー（GS1015；京亜合成社製）4部、シリコン系化合物からなる硬化剤（HFC406；JSR社製）3部およびイソプロピルアルコール20部を混合し、表面保護液を調製した。得られた表面保護液を上記電荷輸送層上に、乾燥後の膜厚が2μmとなるように塗布し、120℃、10分間乾燥させて表面保護層を形成して電子写真感光体を作成した。表面保護層にクラックは発

(12)

特開2001-306770

21

生しなかった。

#### 【0093】実施例4

実施例1において、表面保護層を下記のように形成したこと以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。ポリアルキルシロキサン溶液（NP730：日本ダグロシヤムロック社製、ポリアルキルシロキサン濃度23重量%）30部と反応性を有するシリコン系樹形ポリマー（US270：京亜合成社製）4部、硬化剤（HPC405：JSR社製）3部およびイソプロピルアルコール20部を混合し、表面保護液を調製した。得られた表面保護液を上記電荷輸送層上に、乾燥後の膜厚が2μmとなるように塗布し、120℃、10分間乾燥させて表面保護層を形成して電子写真感光体を作成した。表面保護層にクラックは発生しなかった。

#### 【0094】実施例5

実施例4において、表面保護液にさらに、平均粒径0.3μmの有機微粒子（ポリテトラフルオロエチレンKD-500A5：三菱社製）15部を加えたこと以外は実施例4と同様にして電子写真感光体を作成した。

#### 【0095】比較例1

実施例1において、反応性を有する樹形ポリマーを除く以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。

#### 【0096】比較例2

実施例1において、ポリシロキサンであるガラスカHPC7003（JSR社製）9部、硬化剤（HPC404：JSR社製）0.3部、アクリルポリオール（レタンPC50：関西ペイント社製）2部、ポリアミド樹脂（Q8000：東レ社製）0.6部をイソプロピルアルコール20部に分散溶解させて表面保護液を調製したこと以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。

#### 【0097】比較例3

実施例1において、反応性を有する樹形ポリマーを反応性を有しないフッ素系樹形ポリマー（GF300：京亜合成社製）に変えたこと以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。

#### 【0098】比較例4

実施例1において、反応性を有する樹形ポリマーを反応性を有しないシリコン系樹形ポリマー（GS30：京亜合成社製）に変えたこと以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。

#### 【0099】実施例6

（ブレポリマーの合成）攪拌機を付けた2リットルのオートクレーブにメタノール400g、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネートを30g仕込み、脱気と窒素置換を3回繰り返した後、脱気し、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）130gとフッ化ビニリデン（VdF）390gを仕込んだ。40℃まで昇温し24時間反応を行なったところ、圧力が25atmから20atmに低下した。残圧をバージしてからオートクレーブを開放した。メタノールを留去した後、

22

ヘキサンに投入して、ブレポリマーを412g得た。組成分析の結果、CTFE/VdF=25/75（wt/wt）であった。

【0100】（マクロモノマーの合成）攪拌機、滴下ロー、温度計の付いた1リットルのフラスコに、上記で得たブレポリマー200gと酢酸エチル200gを仕込み均一に溶解した後、トリエチルアミン5.5g、モノメトキシハイドロキノン0.5gを添加し、40℃に加温した。次に、アクリル酸クロリド8.6gと酢酸エチル40gの混合液を滴下ローから10分かけて滴下した。4時間反応を行ない、室温まで冷却した後、酢酸エチルを留去した後、大量の水で洗浄し、過剰のアクリル酸クロリドとトリエチルアミンを除去した。50℃で乾燥し、マクロモノマーを182g得た。

【0101】（フッ素系樹形ポリマーの合成）攪拌機を備えた1リットルのオートクレーブに酢酸エチル290g、上記のマクロモノマー（ブレポリマー組成：CTFE/VdF=25/75、反応性基： $\text{CH}_2=\text{CHCOO}$ ）50g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル（HEMA）25g、ビバリン酸ビニル（VPV）80gを仕込み、脱気と窒素置換を3回繰り返した。その後、64℃まで昇温し、アゾビスイソブチロニトリル3.75g投入し、重合を14時間行なった。オートクレーブを開放して共重合体溶液を得た。得られた溶液をヘキサンに投入し洗浄ならびに乾燥して、反応性を有する共重合体（フッ素系樹形ポリマー）を98g得た。共重合体の組成は、マクロモノマー/HEMA/VPV=32/16/52（wt/wt）であった。

【0102】実施例4において、シリコン系樹形ポリマーの代わりに上記フッ素系樹形ポリマーを用いたこと以外は実施例4と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0103】（評価）得られた感光体を市販の電子写真複写機（Di620：ミノルタ社製）に搭載し、初期表面電位（V<sub>0</sub>（V））、初期電位を1/2にするために要した露光量：感度（E<sub>1/2</sub>（μJ/cm<sup>2</sup>））および5秒間暗中に放置した時の表面電位の減衰率DDR5（%）を測定した。

【0104】接着性について評価をした（JIS K5400に準じる）。上記の各感光体における感光層の接着性については、これらの感光体を製造した初期と、温度30℃、湿度85%の高温・高湿度下で1日放置した後のものとを用い、これらの各感光体の表面にそれぞれカッターナイフで1cm四方に1mmのピッチでギザ状の傷を付け、この上に接着テープを貼り、この接着テープを瞬間的に剥離させて、各感光体における感光層の剥離状態を調べるようにした。そして、下記の表においては、切り傷の1本ごとが細くて両側が滑らかで切り傷の交点と正方形の1目1目に剥がれない場合を10、切り傷の交点に僅かな剥がれがあるが正方形の1目1目に剥がれがなく、欠損部の面積が全正方形面積の5%以内の場合を8、切り傷の両側と交点とに剥がれがあって欠損部の面積が全正方形面積の5～15%の場合を6、切り傷における剥がれの幅

(13)

特開2001-305770

23

24

が広くて欠損部の面積が全正方形面積の15～35%の場合を4、切り傷における剥がれの幅が4点よりも広くて欠損部の面積が全正方形面積の35～65%の場合を2、剥がれによる欠損部の面積が全正方形面積の65%以上の場合を0で表示した。

【0105】クラックについて評価した。得られた感光体を目視により観察し、感光体表面にクラック（亀裂）が発生していないものには「○」、クラックが発生しているものには「×」とランク付けした。

【0106】また、摩耗量は、連続コピー10000枚後の感光体について評価した。詳しくは12個所の摩耗量を膜厚計（EC8e2Ty; フィッシャー社製）により測定し、そ

\* れらの平均値を求めた。

【0107】画像ノイズについて評価した。各感光体を市販の電子写真複写機（Dn520; ミノルタ社製）に搭載し、B/A比5%の画像を1万枚連続コピーしたときの複写画像を目視により観察した。複写画像上、黒スジが発生している場合には「黒スジ」と表記し、複写画像上、クリーニング不良に起因するフィルミングあるいはBSが発生している場合には「クリーニング不良」と表記した。

【0108】評価結果を以下に示す。なお、比較例1においては、感光体表面にクラックが発生したため耐久による摩耗量および画像の評価はしなかった。

【表1】

	VO	B1/2	DPR6	接着性		クラック	摩耗量 ( $\mu\text{m}$ )	画像ノイズ
				初期	放置後			
実施例1	-605	0.48	8.8	10	10	○	0.3	良好
実施例2	-600	0.46	9	10	10	○	0.4	良好
実施例3	-610	0.46	10.2	10	10	○	0.4	良好
実施例4	-605	0.5	9.4	10	10	○	0.3	良好
実施例5	-600	0.52	8.2	10	8	○	0.3	良好
比較例1	-600	0.5	9.8	4	0	×	—	—
比較例2	-605	0.52	9.5	10	10	○	0.8	黒スジ、クリーニング不良
比較例3	-610	0.47	10.4	10	10	○	0.6	黒スジ、クリーニング不良
比較例4	-605	0.48	10.1	10	10	○	0.6	黒スジ、クリーニング不良
実施例6	-600	0.50	9.0	10	10	○	0.3	良好

【0109】

【発明の効果】本発明により、表面保護層と感光層との接着性、耐久性および感度等の諸特性に優れ、クラッ

クの問題が発生せず、画像ノイズを長期にわたって防止できる電子写真感光体を提供することができる。